

DISPERSION OF FINE NOBLE METAL PARTICLES, ITS PRODUCTION, STRUCTURE DEVICE UTILIZING THE SAME AND ITS PRODUCTION

Publication number: JP11061209

Publication date: 1999-03-05

Inventor: MORI YASUTSUNA; NAKAMURA KEITARO; FUKUOKA TAKAO

Applicant: KYOTO DAIICHI KAGAKU KK

Classification:

- international: *B01J13/00; B22F1/00; B22F9/24; C01B33/40; B22F1/00; B01J13/00; B22F1/00; B22F9/16; C01B33/00; B22F1/00; (IPC1-7): B22F1/00; B22F9/24; B01J13/00; C01B33/40*

- European:

Application number: JP19970220521 19970815

Priority number(s): JP19970220521 19970815

Report a data error here

Abstract of JP11061209

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a composite sol excellent in stability and contg. high concn. fine noble metal particles by forming fine noble metal particles in a dispersion of platy fine particles.

SOLUTION: Platy fine particles are dispersed in water, a compd. as a starting material for noble metal colloid such as a complex of the noble metal is added to the resultant dispersion and fine noble metal particles are formed by reaction to form a composite sol of the fine noble metal particles and the platy fine particles as the objective dispersion. The fine noble metal particles are fine particles of Au, Ag, Pt or Pd, preferably Au and the average particle diameter is about 10-100 nm. Smectite as a laminar inorg. compd., preferably synthetic smectite, especially preferably synthetic hectorite or synthetic saponite is used as the platy fine particles, the particle diameter is regulated to about 20-80 nm and the particles are dispersed by about 0.01-50g/l.

Data supplied from the *esp@cenet* database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-61209

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

| | | | |
|-------------------------------|------|---------------|---|
| (51) Int.Cl. ⁶ | 識別記号 | F I | |
| B 2 2 F 9/24 | | B 2 2 F 9/24 | F |
| B 0 1 J 13/00 | | B 0 1 J 13/00 | C |
| | | | D |
| C 0 1 B 33/40 | | C 0 1 B 33/40 | |
| // B 2 2 F 1/00 | | B 2 2 F 1/00 | K |
| 審査請求 未請求 請求項の数18 O L (全 14 頁) | | | |

(21) 出願番号 特願平9-220521

(22) 出願日 平成9年(1997) 8月15日

(71) 出願人 000141897

株式会社京都第一科学

京都府京都市南区東九条西明田町57番地

(72) 発明者 森 康雄

京都府宇治市菟道荒巻1-64

(72) 発明者 中村 圭太郎

奈良県大和郡山市矢田山町23-10

(72) 発明者 福岡 隆夫

京都府京都市南区東九条西明田町57番地

株式会社京都第一科学内

(74) 代理人 弁理士 遠山 勉 (外2名)

(54) 【発明の名称】 貴金属微粒子の分散体及びその製造方法、並びに分散体を利用した構造体デバイス及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 安定性に優れ且つ高濃度の貴金属微粒子を含む貴金属微粒子の分散体を提供する。

【解決手段】 貴金属微粒子と板状微粒子との複合ゾルは、板状微粒子を分散させた分散液中で貴金属微粒子を生成させることによって得る。また、当該複合ゾルをゲル化してゲルを得る。このようにして得られる複合ゾル及びゲルは安定性に優れた貴金属微粒子の分散体である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 板状微粒子を分散させた分散液中で貴金属微粒子を生成させることによって得られる、貴金属微粒子と板状微粒子との複合ゾルである、貴金属微粒子の分散体。

【請求項2】 請求項1に記載の複合ゾルをゲル化して得られる、貴金属微粒子の分散体。

【請求項3】 板状微粒子がスメクタイトの微粒子である、請求項1又は2に記載の分散体。

【請求項4】 スメクタイトが合成スメクタイトである、請求項3に記載の分散体。

【請求項5】 合成スメクタイトが合成ヘクトライト又は合成サボナイトである請求項4に記載の分散体。

【請求項6】 貴金属微粒子が金微粒子である、請求項1～5のいずれか1項に記載の分散体。

【請求項7】 板状微粒子を分散させた分散液中で貴金属微粒子を生成させることにより、貴金属微粒子と板状微粒子との複合ゾルを生成させることを含む、貴金属微粒子の分散体の製造方法。

【請求項8】 さらに、複合ゾルをゲル化することを含む、請求項7に記載の製造方法。

【請求項9】 板状微粒子がスメクタイトの微粒子である、請求項7又は8に記載の製造方法。

【請求項10】 スメクタイトが合成スメクタイトである、請求項9に記載の製造方法。

【請求項11】 合成スメクタイトが合成ヘクトライト又は合成サボナイトである請求項10に記載の製造方法。

【請求項12】 貴金属微粒子が金微粒子である、請求項7～11のいずれか1項に記載の製造方法。

【請求項13】 プレート表面の一部又は全部の領域上に、請求項2に記載の貴金属微粒子の分散体を有する構造体デバイス。

【請求項14】 プレート表面の一部又は全部の領域上に、請求項1に記載の複合ゾルを適用し、次いで複合ゾルをゲル化することにより貴金属微粒子の分散体を得ることを含む、請求項13に記載の構造体デバイスの製造方法。

【請求項15】 多孔性物質内に、請求項2に記載の貴金属微粒子の分散体を有する構造体デバイス。

【請求項16】 多孔性物質に、請求項1に記載の複合ゾルを含有させ、その後ゲル化することにより貴金属微粒子の分散体を得る、請求項15に記載の構造体デバイスの製造方法。

【請求項17】 貴金属微粒子が金微粒子である、請求項13又は15に記載の構造体デバイス。

【請求項18】 貴金属微粒子が金微粒子である、請求項14又は16に記載の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、金コロイドのような分散体において貴金属微粒子を安定に分散させておくための技術に関する。より詳しくは、貴金属微粒子の安定な分散体と、その分散体の製造方法と、その分散体を使用した構造体デバイスと、そのデバイスの製造方法とに関する。

【0002】

【従来の技術】Faradyが黄リンを還元剤として金コロイドを生成したのを始め(M. Farady, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A, 147, 145(1857))、数多くの金微粒子の作製方法が報告されている。Turkevichらはクエン酸ナトリウムやアセトンジカルボン酸(以下ADCAと略す)を還元剤とした詳細な研究を残し、クエン酸は反応液中でまずADCAに酸化された後、金錯体の還元を与えるとした(J. Turkevich, P. C. Stevenson, J. Hillier, J. Farady, Soc. Disc., 11, 55(1951))。

【0003】クエン酸ナトリウムを用いては単分散微粒子の粒径の制御が行われた(G. Frens, Nature(Physica 1 Sci.), 241, 20(1973))。ADCAを用いて金微粒子の生成反応が追跡された(三宅義和, 幸田哲也, 石塚勝也, 白石智之, 岩崎仁, 森康維, 化学工学論文集, 21(5), 929(1995))。ADCAに対するクエン酸の影響も調べられた(森康維, 村尾義尚, 三宅義和, 粉体工学会誌, 33, 199(1996))。溶液中での貴金属微粒子の調製や特性は総説にまとめられている(戸島直樹, 山地由美, 材料科学, 31, 265(1994))。最近、金微粒子の詳しい解説がまとめられた(黒川洋一, 細谷洋介, 表面, 34(2), 100-106(1996))。

【0004】また成書にも金微粒子の生成方法は記載されている(M. A. Hayat Ed. "Colloidal Gold" vol. 1 and vol. 2, Academic Press Inc., 1984, 横田貞記, 藤森修編, 「イムノゴールド法」, ソフトサイエンス社, 1992)。

【0005】金コロイドの作製方法は種々知られているが、大別すると金の錯体を還元剤で還元するものと、金の錯体を光還元するものとに分かれる。還元剤を用いるものでは、塩化金(III)酸、塩化金(III)酸ナトリウムなどの水溶液またはそれを含浸させたマトリックスに、クエン酸、クエン酸ナトリウム、ADCA、アスコルビン酸、水素化ホウ素ナトリウム、ヒドラジンなどの還元剤を加えると、出発物質の仕込比、用いる還元剤の種類、温度、反応時間に依存して所定の粒径の金微粒子が得られる。必要に応じてチオール化合物、エチレンジアミン四酢酸塩など金微粒子に配位する化合物や界面活性剤が添加される。

【0006】光還元を行うものでは、塩化金(III)酸、ジメチル(トリフルオロアセチルアセトナト)金、ジメチル(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)金の溶液またはそれを含浸させたマトリックスに光照射して金微粒子を生成する。金錯体の初期濃度、照射光量、照射

時間、雰囲気をコントロールすると粒径を制御できる。ゾルゲルマトリックス内に含浸させたジメチル(トリフルオロアセチルアセトナト)金、ジメチル(ヘキサフルオロアセチルアセトナト)金に、351 nmの光を照射して得られる金微粒子では、照射時間の超短で粒径の大小がコントロールされた(N. G. Khlebtsov, V. A. Bogatyr, L. A. Dykman, A. G. Melnikov, J. Colloid Interface Sci., 180(2), 436(1996))。またキトサンに含浸した塩化金酸に253.7 nmの紫外線を照射した金微粒子の生成機構が調べられた(Y. Yonezawa, I. Kawabata, T. Sato, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 100(1), 39(1996))。

【0007】金微粒子の作製は通常は水溶液で行われるが、センサーや触媒、光学デバイスとして利用するのであればマトリックスを用いる必要がある。マトリックスには、ポリビニルアルコール、塩化ビニル、ポリアクリルアミド、ポリメチルメタクリレート、酢酸セルロース、キトサンなどのポリマーが用いられた。またゾルゲル法によるシリカ系マトリックスも用いられた(S. Sakka, SPIE Vol. 1758 Sol-Gel Optics II, 2(1992))。ガラスをマトリックスとする例はステンドグラスなどの装飾品として知られている。

【0008】金コロイドを用いるセンサーでは、ポリマーをマトリックスとして固定化された金微粒子の表面増強ラマン散乱(以下SERSと略す)が研究されている(黒川洋一, 石川浩, 高分子加工, 42(10), 486(1993))。一方ではゾルゲルマトリックス内で粒径を制御して生成させた金微粒子でSERSが観測された(F. Akbarian, B. S. Dunn, J. I. Zink, J. Phys. Chem., 99, 3892(1995))。

【0009】金微粒子は抗体や酵素、あるいはプロテインAなどのアフィニティリガンドを吸着することが知られており、イムノアッセイ等のバイオ分野で利用される。金微粒子の生体分子への吸着性を利用したセンサーが注目されている。例えば、金微粒子と酵素の複合体を電極表面に吸着した酵素固定化電極が提案された(矢吹聡一, 水谷文雄, 第48回コロイドおよび界面化学討論会講演要旨集, P170(1995))。

【0010】そのほかマトリックスに固定化された金微粒子は、非線形光学材料や触媒、殺菌剤、装飾品原料、ステンドグラスに利用されており、マトリックスとしては前述のゾルゲル法によるシリカ系マトリックスやポリマーの他、ガラスや繊維集合体を用いられている。スメクタイトなど層状ケイ酸塩をマトリックスに用いたものでは、触媒(特開平04-193343)、殺菌剤(特公平08-16178)、装飾品原料(特開平04-218603)の例がある。

【0011】

【発明が解決しようとする課題】固相であるマトリックスを有するデバイス(構造体デバイス)は取り扱いが簡便であるが、反応や検出の際には均一さが重要なファク

ターになる。よって金微粒子は固相に均一に分散する必要がある。一方では、測定対象物質の濃縮や、信号の集中のためには金微粒子の濃度が高いことが望ましい場合がある。

【0012】分散性を高めるため、ゲル化してマトリックスとする前のゾルの凝集を防止する研究がなされてきた。ナノメートルサイズの微粒子を使用すると分散は比較的安定化する(横田貞記, 藤森修編, 「イムノゴールド法」, ソフトサイエンス社, 1992)。しかし粒径が制限され、効果は希薄なゾルに限定される。

【0013】界面活性剤など分散安定化剤の添加は効果的である(戸島直樹, 山地由美, 材料科学, 31, 265(1994)、特開平09-70527)。しかし特殊な添加物を要するうえ、ゲル化の際に相分離を生じるおそれがある。

【0014】チオールやエチレンジアミンなど配位子の添加もまた効果的である上に、ゲル化の際にも分散性を維持できる(T. N. Taylor, T. A. Zawodzinski, Jr., Langmuir, 12(5), 1172(1996)、米澤徹, 周藤端樹, 國武豊喜, 日本化学会第72回春季年会要旨集, 3B614(1997))。しかし、これら配位子は金微粒子と強固に結合するため、測定対象物質との相互作用を妨害するので、作製したデバイスの用途が限定される。

【0015】シリカコロイド共存下での金微粒子の生成は界面を利用した新規な試みで興味深い(白井清, 江角邦男, 日本化学会第72回春季年会要旨集, 3B613(1997))。しかし有機溶媒を用いなければならない上に、得られる微粒子の多分散性に改善の余地を残している。

【0016】ガラスに金微粒子を封入したステンドグラスや光学素子は、安定ではあるが測定対象物質と金微粒子との相互作用がないのでセンサーには不向きである。前述のようにポリマーなど有機基材を用いた例は多数報告されている(中尾幸道, 材料科学, 31, 286(1994)、M. Antonietti E. Wenz, Adv. Mater., 7(12), 1000(1995)、Y. Yonezawa, I. Kawabata, T. Sato, Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem., 100(1), 39(1996))。しかし作製後の経時変化があること、溶媒によって膨潤変形することが問題になる。また高分子中の不純物が無視できない。さらに励起光によって炭化などの損傷を受ける。

【0017】ゾルゲル法によるエンカプシュレーションは近年注目され、金微粒子の固定化とセンサーへの応用も試みられている(F. Akbarian, B. S. Dunn, J. I. Zink, J. Phys. Chem., 99, 3892(1995))。しかし、ゾルゲル法では物質の拡散定数が小さいなどのマトリックスの限界をそのまま持ち込んでいる。

【0018】金微粒子作製後にゾルゲル法(後藤和生, 野口晋, 山口良雄, 出来成人, 高分子論文集, 50, 1796(1993))を適用し混合によってデバイスを作製しようという試みがある。しかし混合によって希釈されるという欠点がある。

【0019】なお、金コロイドを固定化する必要性を説

明すれば以下の通りである。コロイドの分散安定化はDLVO理論で説明される。化学的還元を受けた金微粒子には、還元剤アニオンや鉛体金属アニオンが吸着され負電荷を帯びる(M. A. Hayat Ed. "Colloidal Gold" vol. 1 and vol. 2, Academic Press Inc., 1984)。この静電的な反発ポテンシャルと、ファンデルワールス力等に依存する引力ポテンシャルとの相対的な大きさのバランスが適当であると、総ポテンシャル曲線には極大が現れる。微粒子の運動エネルギーがその極大よりも大きくなければ、微粒子はその極大を越えて互いに接近することができず凝集が起こらないので系は安定化する。一方、対イオンの吸着等やイオン強度の増加によって静電的な反発ポテンシャルが変化すると、総ポテンシャル曲線の極大値が減少し、粒子はエネルギー障壁を越えて凝集するようになる。一方では複数の微粒子を架橋しうる高分子の存在によって架橋凝集が発生する。

【0020】したがって金微粒子を液中に分散したまま利用するのは極めて困難であり、金コロイド標識抗体など少数の例が見られるに過ぎない。金コロイド標識抗体では抗体タンパク質との複合化によって金微粒子が保護されている。しかしこの場合、もはや金微粒子が他の化合物と相互作用を行うことはできない。

【0021】したがって金微粒子を利用するためには、固相マトリックスに固定化したデバイスを作製する必要がある。実際に、光デバイス、センサー、触媒等に用いようとする試みは諸処に見られる(黒川洋一, 細谷洋介, 表面, 34(2), 100-106(1996))。金コロイド分散系で生じることが知られているSERSを微量分析に応用するためにはデバイス化する必要が指摘されている(黒川洋一, 電気化学, 61, 643(1993))。

【0022】上記のように固定化した金微粒子を利用し得るデバイスとしては以下のようなものがある。ひとつは光機能性物質をマトリックスに分散させた光学素子である。マトリックスは用いる電磁波に対して透明である必要がある。非線形光学材料や、表面プラズモンセンサーがこれに当てはまる。

【0023】もう一つは、酸や塩基、その他化合物を分散させた反応触媒と、pH指示薬や酵素などを分散させた化学センサーである。ここで対象とするデバイスは、流体中の対象物質がデバイス内または界面近傍に容易に移動しうる構造を持つことが必要である。例えば化学センサーでは、液体中の測定対象物質が、センサー素子内あるいは界面近傍に移動し、あらかじめ含ませた化学試薬と化学的あるいは酵素的に反応して色素あるいは電気化学活性種を生成するものである。この検出反応によって生成した色素/電気化学活性種の量を光学的/電気化学的に検出する。

【0024】金微粒子はSERSのように測定対象物質と相互作用して信号を発生する。酵素や抗体を吸着しセンサー用の担体となる。これらのデバイス用のマトリックス

に望ましい特性を挙げれば以下の通りである。

- ・金微粒子を高度に分散させており、金微粒子の持つ既知の特性を利用できること。

- ・触媒やセンサーとしての用途には、マトリックスが化学種と金微粒子の相互作用を妨害しないか、しても小さいこと。反応や検出時の環境にマトリックスが安定であること。

- ・光学素子としての用途には用いる電磁波に対してマトリックスが透明であること。電磁波にマトリックスが安定であること。

- ・必要に応じて金微粒子が高濃度に集積された分散体が作製可能であること。

- ・任意の形状に成形可能であること。

- ・一連のマトリックスの成形加工によっても金微粒子の分散性が損なわれないこと。

- ・一連のマトリックスの成形加工によってもマトリックスの構造や特性が損なわれないこと。

【0025】しかしながら、これらを兼ね備えたマトリックスはまだ提案されていない。以上、金を例にして説明したが、他の貴金属についても同様な問題がある。したがって、上記のデバイスのマトリックスとして利用するのに適した高濃度の貴金属微粒子を固定化した安定な分散体が要求されている。

【0026】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意努力の結果、金微粒子の生成反応を板状微粒子であるスメクタイトの微粒子の分散系で行うことにより、安定な金コロイドを得ることができると、さらに、これをゲル化することにより金微粒子を安定に固定化したマトリックスを得ることができることを見出し、そして、この知見に基づき本発明を完成した。

【0027】すなわち、本発明は、板状微粒子を分散させた分散液中で貴金属微粒子を生成させることによって得られる、貴金属微粒子と板状微粒子との複合ゾルである、貴金属微粒子の分散体、及び、当該複合ゾルをゲル化して得られる、貴金属微粒子の分散体を提供する。

【0028】また、本発明は、上記複合ゾルである貴金属微粒子の分散体の製造方法、すなわち、板状微粒子を分散させた分散液中で貴金属微粒子を生成させることにより、貴金属微粒子と板状微粒子との複合ゾルを生成させることを含む、貴金属微粒子の分散体の製造方法を提供する。さらに、本発明は、上記複合ゾルをゲル化して得られる貴金属微粒子の分散体の製造方法、すなわち、上記の製造方法において、さらに、複合ゾルをゲル化することを含む製造方法を提供する。

【0029】上記の分散体及びその製造方法において、板状微粒子は、好ましくは、スメクタイトの微粒子である。スメクタイトは、好ましくは合成スメクタイトであり、さらに好ましくは、合成ヘクトライト又は合成サポナイトである。また、貴金属微粒子は、好ましくは、金

微粒子である。

【0030】さらに、また、本発明は、上記貴金属微粒子の分散体を利用したデバイス、すなわち、プレート表面の一部又は全部の領域上に、上記貴金属微粒子の分散体を有する構造体デバイス、及び、多孔性物質内に、上記の貴金属微粒子の分散体を有する構造体デバイスを提供する。また、本発明は、これらのデバイスの製造方法、すなわち、プレート表面の一部又は全部の領域上に、上記の複合ゾルを適用し、次いで複合ゾルをゲル化することにより貴金属微粒子の分散体を得ることを含む、構造体デバイスの製造方法、及び、多孔性物質に、上記の複合ゾルを含有させ、その後ゲル化することにより貴金属微粒子の分散体を得る、構造体デバイスの製造方法を提供する。

【0031】上記のデバイス及びその製造方法において、貴金属微粒子は、好ましくは、金微粒子である。なお、本明細書において、「貴金属微粒子の分散体」という用語は、貴金属微粒子が分散している限りにおいて、ゾル及びゲル（乾燥ゲルも含む）のいずれの形態のものをも包含する意味で用いる。

【0032】

【発明の実施の形態】まず、貴金属微粒子と板状微粒子との複合ゾルである貴金属微粒子の分散体について説明する。

【0033】貴金属微粒子は、金、銀、白金、パラジウムなどの微粒子であり、好ましくは、金微粒子である。金微粒子の粒径は、水中において少なくとも準安定なコロイドを形成できればよく、その金微粒子を使用するデバイスの目的に応じて適宜好ましい粒径を選択できるため、特に限定されないが、強いて挙げれば、電子顕微鏡による観察で測定した平均粒径で、10～100nm、より好ましくは20～80nmである。他の貴金属の微粒子の場合も同様の観点から粒径を選択することができる。

【0034】板状微粒子は、層状無機化合物からなる。層状無機化合物は、Si四面体、Al八面体等の多面体が平面状に連なったシート構造が層状に重なった結晶構造を有する無機化合物であり、層状粘土鉱物及びハイドロタルサイトを含むものであって、国際公開パンフレット第WO 97/16720号及びそこに引用された文献、成書に詳しく記述されている。例えば、モンモリロナイトであるクニミネ工業社のクニピアFなどのスメクタイトを用いることができる。スメクタイトは好ましくは合成スメクタイトである。また自身の分散性が高く不純物の少ない合成ヘクトライトや、合成サボナイトを特に好ましく用いることができる。合成ヘクトライトの例としては、ラポート社のラポナイトXLG、ラポナイトRD、コープケミカル社のルーセンタイトSWNがあげられる。合成サボナイトの例としては、クニミネ工業社のスメクトンSAがあげられる。

【0035】板状微粒子の粒径は、分散性が十分高ければよく、特に限定されないが、光散乱法で測定した平均粒径で、20～80nmが好ましい。板状微粒子をマトリックスにしたとき以下の既知の効果が期待され、また、実際に貴金属微粒子の分散体としたときにその効果が得られることが確認された。

- ・化学的に安定である。
- ・可視～近赤外領域で透明である。
- ・成膜しやすく成形加工が容易である。
- ・多孔質構造体を得られる。
- ・多孔質構造は乾燥等の成形加工によっても破壊されない。

【0036】すなわち、板状微粒子はそれ自身可視～近赤外領域に吸収をほとんど持たず、また粒径が十分小さいかあるいは配向させれば透光性の良い固相が得られる。板状微粒子は分散性が高く、したがって吸着した物質も固相中で均一に分散される。また異方性を持つ微粒子であるため、多孔体が容易に調製できると期待される。これらの特性は新たなセンサー用デバイスの基材として有利である。

【0037】板状微粒子では次の性質によって多孔体を作ることができる。ゾルにおいて凝集してカードハウス構造を取る(M. L. Occelli, J. Lynch, J. V. Sengers, J. Catalysis, 107, 557-565(1985))。ゾルを凍結乾燥すると多孔質構造体になる(T. J. Pinnavaia, M. S. Tzou, S. D. Landau, R. H. Raythatha, H. Raskin, J. Molecular Catalysis, 27(1-2), 195-212(1984))。硬い板状粒子なのでウェットゲルのカードハウスが風乾後も維持され多孔体になる。

【0038】またピラードクレール＝層間架橋で多孔体を得られる(F. Figueras, Catal. Rev. Sci. Eng., 30(3), 457-499(1988)、山中昭司, 触媒, 32(1), 9-14(1990)、M. Ogawa, N. Takahashi, C. Kato, K. Kuroda, J. Mater. Chem., 4(4), 519-523(1994))。

【0039】膨潤性層状無機化合物であるスメクタイトは、有望な新素材として近年関心が高まっている(例えば、山中昭司, 日本化学会第71回秋季年会講演予稿集2V07, 1996)。特徴をまとめると、

- ・イオン交換能があり、しかもあらかじめインターカレートしておいたカチオンの種類と量でイオン交換容量を制御できる。
- ・無限に膨潤し、無機ポリマーと見なせる。
- ・2:1型であり層構造がしっかりしている。
- ・耐熱性が高い。
- ・天然に豊富に存在し、なおかつ合成も可能。
- ・可視、紫外領域で透明(シリカよりも光透過性に優れる)。
- ・絶縁体である。
- ・スラリーをデポジットし簡単に膜が作製できる。
- ・全粒子の表面積が800 m²/gと大きい。

- ・無機化合物、有機化合物の両方と親和性がよい。
- ・化学的に安定。
- ・層間に規則性がある。
- ・容易に制御構造であるナノコンポジットが得られる。
- ・資源として安く、大量にある。
- ・イオン交換によるインターカレーションはゆっくりでも確実に進む。

【0040】このような特徴のため、スメクタイトを用いることが好ましい。複合ゾルである貴金属微粒子の分散体は、板状微粒子の水中分散液において、貴金属粒子を生成させることによって得ることができる。

【0041】例えば、板状微粒子を水中に分散させ、その分散液に貴金属の錯体などの貴金属コロイドの原料となる化合物を加え、貴金属微粒子の生成反応を行わせることにより、貴金属微粒子と板状微粒子の複合ゾルを生成させることができる。また、貴金属コロイドの原料となる化合物を含む水溶液に板状微粒子を分散させ、その分散液において貴金属微粒子の生成反応を行わせることもできる。

【0042】貴金属微粒子の生成は、従来の技術の欄で説明したような既知の方法を用いることができる。例えば、貴金属の錯体を還元剤で還元する方法、及び、貴金属の錯体を光還元する方法のいずれも用いることができる。

【0043】板状微粒子と貴金属微粒子の好ましい比は次のように定められる。板状微粒子は、フェースの部分に負電荷を持つ。エッジの部分にはpHに依存して正電荷が発生する。このように単位重量あたりのイオン交換量が決まっている。例えば、合成ヘクトライトではメチレンブルーの吸着量を基準としてカチオン交換容量(CEC)が求められている。貴金属微粒子は板状微粒子の吸着性にしたがって、板状微粒子と共に分散していると考えられる。したがって一定量の板状微粒子が分散させる貴金属微粒子の量は有限で、pHや共存するイオンに依存する。分散させる必要のある貴金属微粒子の量と、用いた板状微粒子の吸着容量を考慮して、好ましい比となるように貴金属微粒子の材料や板状微粒子の仕込み比を定めれば良い。例えば、貴金属微粒子の原材料として塩化金(III)酸、板状微粒子としてラボナイトXLGを用いた場合には、板状微粒子の濃度が5 g/lであるとき、 $2 \times 10^{-3} \text{ mol/l}$ までの塩化金(III)酸を仕込むことができる。

【0044】好ましい製造方法を金微粒子の場合を例にとって具体的に説明すれば以下の通りである。板状微粒子は水にあらかじめ良く分散させておく。分散量は、用いる板状微粒子の種類と、得ようとする分散体によって好ましい値を定めればよいが、通常には、0.01 g/l～50 g/lである。分散液のpHを適宜調整すれば次に添加する金錯体や還元剤(これらは多くは酸である)の解離度が一定になるのでさらによい。例えば、ADCAを

還元剤として用いる場合には、pH 7.0～11.0に調整する。

【0045】板状微粒子の分散液に、まず金錯体の水溶液を加える。よく攪拌した後、還元剤を加える。還元剤の濃度は、クエン酸やADCAの場合、加えた金錯体の濃度の3倍程度の濃度が選択される。しかし、これに限定されるものではない。

【0046】既知の方法において、反応時の攪拌は粒径の大きさ、粒径分布に大きな影響を与えることが知られている(P. T. Spicer, W. Keller, S. E. Pratsinis, J. Colloid Interface Sci., 184, 112(1996))が、板状微粒子の分散液を用いる場合でも同様である。再現性よい金微粒子と板状微粒子の複合ゾルを得るためには、攪拌の方法、攪拌の強さ、攪拌子や攪拌羽の形状を決めておくのがよいが、これらは当業者であれば適宜決定できることである。

【0047】本発明の貴金属微粒子の分散体は安定性に優れる。安定性は以下の様にして確認することができる(金を例にとって説明するが、他の貴金属においても同様である)。

【0048】実際に板状微粒子の分散系の共存下で金微粒子を作製し、得られた金微粒子-板状微粒子複合ゾルにおける金コロイドの安定性を紫外可視吸光スペクトルで確かめることができる。

【0049】メンブランフィルター、ポリスチレンプレート上に複合ゾルをデポジットして、ゲルを作製し、ゲルにおいて金微粒子が分散していることを紫外可視吸光スペクトルと電子顕微鏡で確かめることができる。

【0050】紫外可視吸収スペクトルで金コロイドの分散状態(安定性)を判定できることを説明すると、以下の通りである。金コロイドは赤、青、紫を呈す。この着色は電子のプラズマ振動に起因しプラズモン吸収と呼ばれる。吸収スペクトルの吸収極大波長と、金微粒子の粒径の関係はMieやMaxwell-Carnettの理論によって説明される(黒川洋一, 細谷洋介, 表面, 34(2), 100-106(1996))。最近では厳密な実験から、粒径と吸収極大波長の関係の実験式が求められた(N. G. Khlebtsov, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman, A. G. Melnikov, J. Colloid Interface Sci., 180(2), 436(1996))。このようにスペクトルの測定や色調の観察から、金微粒子の粒径の大きさや凝集による粒径の変化、粒径分布の多分散性を判定できる(森康雄, 村尾義尚, 三宅義和, 粉体工学会誌, 33, 199(1996))。吸光度は金微粒子の濃度を大まかにのみ反映している。

【0051】本発明による複合ゾルである貴金属微粒子の分散体は、別個に調製された貴金属コロイド液と板状微粒子の分散液を混合して得たゾルに比べ、高濃度の貴金属微粒子を含有することができる。

【0052】さらに、従来の手法で一般的に混合して得られたゾルでは、十分に2種類の微粒子を均一に分散し

たゾルを得るのは容易ではないが、本発明で得られる複合ゾルでは、調製の際に既に十分に均一に2種類の微粒子が分散している。従来の手法で得られたゾル本発明による複合ゾルの両者の判別には、目視や光学顕微鏡によって貴金属微粒子による着色が均一であるかどうかを調べるのが有効である。本発明による複合ゾルでは、板状微粒子が「フロキュレーション」と呼ばれる凝集を生じても貴金属微粒子による着色は均一で、貴金属微粒子の分散性は維持されている。

【0053】なお、板状微粒子の層状無機化合物の層間に金微粒子がインターカレーションする必要はない。後記の実施例に用いたラボナイトXLGの複合ゾルでは、板状微粒子の平均粒径は、実測された金微粒子の粒径とほぼ同等あるいは金微粒子がやや大きい。よってこの実施例はインターカレーションが生じなくとも効果が得られることを示唆している。

【0054】上記複合ゾルは、上記の特性を損なうことなく、塗工および乾燥による成膜が可能である。これらのゾルから多孔質のゲルが作られる。板状微粒子は異方性を持つ板状の粒子なのでこれを含む上記複合ゾルは塗工液として次の利点を持つ。

【0055】塗工液に板状の粒子が含まれると、弾性率が増加する。この理由として板状粒子の面積に比べマトリックス層の厚みが小さい場合には、外部からの引張り変形が、マトリックス内部では剪断変形に変換される可能性が指摘されている（原崎勇次、「新版コーティング工学」，積書店，1978）。

【0056】また板状粒子が凝集して形成する網目構造は、かき混ぜると簡単に崩れて見かけ粘度が低下する。しかし放置しておくとも時間と共に再び構造を再生し粘度が増す。この現象はチキソトロピーと呼ばれ、所定の厚みで所定の領域にコーティングを行う上では有利である（田中丈之、「コーティング膜の物性と評価方法（改訂版）」，理工出版社，1993）。

【0057】コーティングの分野では、塗工液の構造化が行われ塗工性能を向上させている（北原文雄監修，「分散・凝集の解明と応用技術」，テクノシステム，1992）。この構造化は板状微粒子のカードハウス構造に類似しているが、焼成された粘土鉱物、高分子によって凝集した粘土鉱物によって行われる。

【0058】次に、上記複合ゾルをゲル化して得られる貴金属微粒子の分散体について説明する。ゲル化の方法には、風乾、凍結乾燥、加熱乾燥などの乾燥、架橋その他の既知の手段を用いることができる。例えば、25～80℃の恒温槽中で乾燥するという手段が挙げられる。

【0059】複合ゾルは支持体に塗工、点着するなど（以下、塗工と総称する）してからゲル化してもよい。複合ゾルの塗工方法には水系に適用される既知の手段を用いることができる。なお、上述のように上記複合ゾルは塗工液として優れた性質を有している。

【0060】支持体としては、ポリスチレンなどのプラスチックプレートをを用いることができる。複合ゾルは水系の分散液なので、プラスチックプレート上に点着などするときにはあらかじめ親水化処理を行っておくのが望ましい。親水化処理の方法としてはプラズマ処理、紫外線照射など既知の方法を用いることができる。これらの一連の処理と、得られる構造体の一般的な概念は特開平9-105708等に説明されている。ガラスプレートならば、ガラスが元来親水性なので、親水化処理の必要はない。

【0061】また支持体としては、メンブランフィルター、繊維集合体などの多孔性物質を選んでよい。限外ろ過膜も多孔性物質に含まれるものとする。多孔性物質中へゾルを含有させ、ゲル化する。

【0062】本発明の構造体デバイスは、上記複合ゾルをゲル化して得られる貴金属微粒子の分散体を構造体として有するデバイスである。構造体とは、貴金属微粒子を固定化した固相マトリックスを意味する。

【0063】構造体は、デバイスの有するプレートの一部又は全部の領域上に設けられていてもよいし、デバイスの有する多孔性物質内に設けられていてもよい。プレートは上記したようなプラスチックプレートでもガラスプレートでもよい。多孔性物質は上記したようなメンブランフィルターや繊維集合体などである。

【0064】このような構造体デバイスは、それぞれ、プレート表面の一部又は全部の領域に、上記複合ゾルを適用し、次いで複合ゾルをゲル化すること、及び、多孔性物質に、上記複合ゾルを含有させ、その後ゲル化することにより得ることができる。

【0065】本発明の構造体デバイスは、光学素子、化学センサー等とすることができ、構造体すなわち固相マトリックスとして本発明の貴金属微粒子の分散体を用いることの他は、既知の光学素子や化学センサーと同様に構成することができる。

【0066】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。

【0067】

【実施例1】板状微粒子分散系での金コロイドの調製
合成ヘクトライトであるラボナイトXLG（ラポート社製）の乾燥粉末10 gを容器に取り純水約97 mlを加え、超音波を照射して分散させた。分散液のpHを0.1 N水酸化ナトリウム水溶液の約3 mlを加えて10.5に調整した後、全量を100 mlにし、10 g/lの板状微粒子分散液を調製した。

【0068】この分散液の30 mlを別の容器に取り 2×10^{-3} mol/lの塩化金(III)酸水溶液の15 mlを加えよく攪拌した。一定時間加熱した後、 6×10^{-3} mol/lのADCA水溶液の15 mlを加え、栓をして60℃の恒温水槽に浸けた。この反応液の組成は、ラボナイトXLG (pH 10.5) 5 g/l、塩化金(III)酸 5×10^{-4} mol/l、ADCA 1.5×10^{-3}

³ mol/lである。

【0069】塩化金(III)酸は和光純薬社製を、ADCAはFluka社製を用いた。すべての水溶液は蒸留水をMilli-Q超純水製造装置(ミリポア社製)で処理した純水を用いて調製した。

【0070】加温後、しばらくすると反応液は赤色を呈した。光路長が5 mmのハーフセルに反応液を入れ、恒温セルホルダーTCC-240Aを備えた可視紫外分光光度計UV-1600(島津製作所製)でスペクトルの経時変化を測定した。セルは60℃に温調して測定した。

【0071】反応液調製直後から3日後まで、間欠的に測定したスペクトルを図1に示す。時間の経過と共に約540 nmに極大を持つ吸収が増大していることがわかる。この事実から板状微粒子の存在下においても金微粒子の生成反応が支障なく行えることが立証された。

【0072】

【実施例2】種々の板状微粒子の共存下での金コロイドの調製

実施例1と同じ操作を、ラポナイトXLGの代わりに合成ヘクトライトであるラポナイトRD(ラポート社製)を用いて行った。約560nmに吸収を示す金微粒子を生成できた。

【0073】また、天然モンモリロナイトの精製品であるクニピアF(クニミネ工業社製)をラポナイトXLGの代わりに用いた反応液を、60℃に温調したスターラー付きホットバスで攪拌しながら反応を進行させる他は実施例1と同じ操作を行って、約530nmに吸収を示す金微粒子を生成できた。

【0074】また、合成サポナイトであるスメクトンSA(クニミネ工業製)をラポナイトXLGの代わりに用いた反応液を、60℃に温調したスターラー付きホットバスで攪拌しながら反応を進行させる他は実施例1と同じ操作を行って、約530nmに吸収を示す金微粒子を生成できた。

【0075】これらの事実から板状微粒子の種類にかかわらず金微粒子の生成反応が支障なく行えることが立証された。

【0076】

【実施例3】ゾルの安定性の確認

実施例1と同じ操作を、還元剤ADCAの反応液中の組成が、 5.0×10^{-4} 、 1.0×10^{-3} 、 1.5×10^{-3} 、 2.0×10^{-3} 、 2.5×10^{-3} mol/lとなるように仕込量を変えて行った。反応進行時のスペクトルの経時変化を測定した。

【0077】それぞれの最大吸収波長における吸光度の経時変化を図2にまとめた(白三角： 5.0×10^{-4} 、黒菱形： 1.0×10^{-3} 、黒三角： 1.5×10^{-3} 、白四角： 2.0×10^{-3} 、黒四角： 2.5×10^{-3} mol/l)。ADCAの濃度が高いものは早くプラトー域に達する。60℃という加温状態においても5000分以上吸光度は低下しなかった。このことは生成した金微粒子の粒径の変動や金微粒子の増減が少な

いことを意味する。

【0078】以上のように板状微粒子と金微粒子の複合ゾルの優れた安定性が示唆された。

【0079】

【実施例4】ゾル調製の再現性

実施例1と同じ操作を、塩化金(III)酸の反応液中の濃度が 2.5×10^{-4} mol/lとなるように仕込み濃度を変えて行った。実施例1と同様にスペクトルの経時変化を測定した。

【0080】この操作を三回繰り返した。最大吸収波長534 nmにおける吸光度の経時変化のグラフ(白四角、黒菱形、白三角)を、この三つの反応液について重ね書きし図3として示す。

【0081】グラフから明らかなように板状微粒子の共存下において金微粒子の生成反応を、再現性よく実施できた。

【0082】

【実施例5】板状微粒子分散系での金コロイドの調製

実施例1に記載の方法と同様に、組成がラポナイトXLG 5 g/l、塩化金(III)酸 5×10^{-4} mol/l、ADCA 1.5×10^{-3} mol/lである反応液を調製した。ただし、ラポナイトXLG分散液は、分散液のpHを7.0、8.9、9.9、10.5に調整した4種類を準備した。それぞれに対応する4種類の反応液(F0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609と番号付けする)をポリプロピレン製のボトルに入れ、60℃の恒温水槽中で一昼夜加温した。

【0083】pHが10未満であるF0717-2、F0717-3、F0717-4では板状微粒子が低pHや塩の存在下でその形態を取ることが知られているフロキュレーションを起こしていた。しかし容器を軽く振とうするだけで容易に再分散した。

【0084】また生成した金コロイドの色調は、板状微粒子を中和して用いたF0717-2ではややくすんだ赤みを帯びていた。これに対してアルカリ側で調製したF0717-4、N0609は鮮やかな赤色を呈していた。これらの色調は安定で変化しなかった。

【0085】

【参考例1】通常法での金コロイドの調製

純水の30 mlをポリプロピレン製のボトルに取り 2×10^{-3} mol/lの塩化金(III)酸水溶液の15 mlを加えよく攪拌した。一定時間加温した後、 6×10^{-3} mol/lのクエン酸ナトリウム水溶液の15 mlを加えた。この反応液の組成は、塩化金(III)酸 5×10^{-4} mol/l、クエン酸ナトリウム 1.5×10^{-3} mol/lである。この反応液をF0715-1とした。60℃の恒温水槽中で一昼夜加温した。

【0086】純水の30 mlをポリプロピレン製のボトルに取り 2×10^{-3} mol/lの塩化金(III)酸水溶液の15 mlを加えよく攪拌した。一定時間加温した後、 6×10^{-3} mol/lのADCA水溶液の15 mlを加えた。この反応液の組成は、塩化金(III)酸 5×10^{-4} mol/l、ADCA 1.5×10^{-3}

mol/lである。この反応液をF0715-2とした。60℃の恒温水槽中で一昼夜加温した。

【0087】

【実施例6】ゾルの吸収スペクトル

実施例5、参考例1で調製した金微粒子-板状微粒子複合ゾル(F0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609)、金コロイド(F0715-2)のスペクトルを、日本分光社製紫外可視分光光度計V-550でマイクロセルを用いて測定した。セルは25℃に温調した。

【0088】得られたスペクトルをF0715-2(対照)、F0717-2(pH 7.5)、F0717-3(pH 8.9)、F0717-4(pH 9.9)、N0609(pH 10.5)について重ね書きし、図4に示した。それぞれの試料の見かけの最大吸収波長は、522、547、540、525、535nmであった。

【0089】板状微粒子を含まないF0715-2の最大吸収ピークの高さは、他の試料と比べて低かった。またF0715-2では680nm付近に小さな吸収が現れていた。この長波長の吸収は凝集した金コロイド粒子に起因するものと考えられる。他の試料では、長波長領域の吸収は観察されなかった。

【0090】一昼夜後のゾルのスペクトルは生成した金コロイドの安定性を反映しており、板状微粒子が存在する複合ゾルでは生成した金微粒子の凝集が抑制されていることが示された。

【0091】

【実施例7】金コロイドの容器への付着

実施例5、参考例1で調製した金微粒子-板状微粒子複合ゾル、金コロイドを一昼夜60℃で加温したものの容器を観察した。

【0092】すると、板状微粒子を含まないF0715-1、F0715-2では、容器の内壁に黒色の析出物が見受けられた。金の生成量を多くして行った別の実験では、この析出物は金泥状であったので、金微粒子が器壁に付着、沈積したものと考えられた。

【0093】板状微粒子との複合ゾルであるF0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609では、このような析出物はほとんど見られなかった。この事実から、板状微粒子との複合ゾルでは金微粒子が安定に分散されていることが判明した。

【0094】

【実施例8】乾燥ゲルの比較

実施例1と参考例1で作製したゾルをガラス瓶に移し、60℃の恒温槽に入れて乾燥ゲル化させた。板状微粒子を含むゲルは、分散された金微粒子の存在を示す赤色を保つガラス状の固体であった。一方、板状微粒子を含まないゾルを乾燥しても、器壁に茶褐色の染みがつくだけでゲルは得られなかった。

【0095】この事実から、板状微粒子との複合ゾルをゲル化すると金微粒子が分散されたまま固定化された固体が得られる可能性が示唆された。

【0096】

【実施例9】表面処理したプラスチックプレート上へのゾルの点着

ポリスチレンプレートにφ7mmの穴を開けたマスクをあて、大気下、低圧水銀灯で紫外線を照射した。照射の条件は既報に述べた(大久保章夫、松川公洋、井上弘、福岡隆夫、化学工学会第29回秋季大会研究発表講演要旨集N105、1996、特開平9-105708)。

【0097】このプレートの円形の親水化パターンに、実施例5で作製した複合ゾルN0609をデポジットした。点着はオートピペットで行い、複合ゾルの30、50、60、80、100、120、150μlを点着した。

【0098】点着した複合ゾルは親水化されたパターン上にもみ液滴上に保持され、軽い振動を与えてもパターンからはみ出して溢失することがなかった。このことは特開平9-105708で提案された液体保持具などに、本発明の複合ゾルを塗工などによって利用することができ、したがって複合ゾルが有用なデバイスのマトリックスとなりうる可能性を示している。

【0099】

【実施例10】表面処理したプラスチックプレート上でのゲルの作製

実施例9で作製した複合ゾルをデポジットしたプレートを60℃の恒温槽に入れ乾燥させ、ゲルを親水パターン上に形成した構造体を作製した。

【0100】50μl以下の複合ゾルをデポジットしたものではゲルの部分に割れが生じた。一方、100μl以上の複合ゾルをデポジットしたもので、点着した円形のパターンが歪んだゲルになった。ゲルの出来映えは、複合ゾルの組成、乾燥などの条件に関係していると考えられる。

【0101】この事実を踏まえ、今回の実験ではプラスチックプレートには80μlをデポジットして特性を調べることにした。実施例5で作製した板状微粒子を含む複合ゾルF0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609の80μlを、実施例9で示した親水化パターン上に点着し、60℃の恒温槽内で乾燥した。親水化パターン上に半透明の赤色の膜が形成された。

【0102】親水性パターン上に形成されたこれらの膜は、プレートを純水中に1分間浸漬しても溶解したり剥離したりすることがなかった。このことは塗工などによって固体に塗工した複合ゾルを、乾燥などによってゲル化させてデバイスを作製できる可能性を示している。

【0103】

【参考例2】参考例1で作製した板状微粒子を含まない金微粒子ゾルF0715-1、F0715-2の80μlを、実施例9で示した親水化パターン上に点着し、60℃の恒温槽内で乾燥した。親水化パターン上に茶褐色の薄膜が付いた固体が得られた。

【0104】一方、別にラボナイトXLGの5g/l分散液を

調製し、その80 μ lを実施例9で示した親水化パターン上に点着し、60℃の恒温槽内で乾燥した。親水化パターン上に透明で滑らかな膜が形成された。

【0105】親水性パターン上のこれらの膜は、プレートを純水中に1分間浸漬しても溶解したり剥離したりすることがなかった。

【0106】

【実施例11】ゲルの吸収スペクトル

実施例10と参考例2で作製したゲルの透過吸収スペクトルを、25℃に温調した日本分光社製紫外可視分光光度計V-550を用いて測定した。レファレンスには、ゲルをデボジットしていないプラスチックプレートを用いた。

【0107】ゲルのスペクトルをF0715-2(対照)、F0717-2(pH 7.0)、F0717-3(pH 8.9)、F0717-4(pH 9.9)、N0609(pH 10.5)について重ね書きし、図5に示す。板状微粒子を含まないF0715-2では、全く吸収が観察されないのに比べ、複合ゾルから得られたゲルでは吸収ピークが維持されていることは特筆に値する。板状微粒子を含む複合ゾルから得られたゲルの、それぞれの試料の見かけの最大吸収波長は、F0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609の順に557、550、535、557nmであった。

【0108】吸収が、分散した金微粒子のプラズモンによって生じることを考えると、以上の事実は、板状微粒子を含むゾルから作製されたゲルは、金微粒子を良好な分散状態のまま固定化していることを実証するものである。

【0109】

【実施例12】ゾルとゲルの吸収スペクトルの比較

実施例6と実施例11で測定したゾルとゲルの透過吸収スペクトルを試料別に、図6～11に示す。ただしゾルのスペクトルは任意希釈した試料のものを示した。

【0110】板状微粒子を含まないF0715-1、F0715-2ではゲルに全く吸収が観察されないのに比べ、複合ゾルであるF0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609から得られたゲルでは吸収ピークが維持されていた。

【0111】吸収が分散した金微粒子のプラズモンによって生じることを考えると、以上の事実は、板状微粒子を含むゾルから作製されたゲルは金微粒子を良好な分散状態のまま固定化していることをあらためて明示するものである。

【0112】

【実施例13】ゲルの親水性

実施例10で作製したゲルが形成されたプレートを純水中に浸漬しただちに引き上げると、ゲルが形成された部分のみ濡れており、しかも一様に濡れていた。ゲルの領域は親水化パターン等によって制御できるので、任意のパターンに濡れ性を発揮させることができる。

【0113】このことは塗工などによって固体に塗工した複合ゾルを、乾燥などによってゲル化させて構造体としたとき、ゲルの領域のみ親水性の塗工液を二次的にコ

ーティングしたり、測定対象物質を含む水溶液を保持させる可能性を示している。実施例10における構造体の有用性を強く示唆するものである。

【0114】

【実施例14】メンブランフィルター上でのゲル膜の作製

実施例5、参考例1で調製した金微粒子-板状微粒子複合ゾル、金コロイドのそれぞれ1mlを、酢酸セルロース製のメンブランフィルターC020A47A(ポアサイズ0.2 μ m、ADVANTEC TOYO製)上にピペットで滴下した。複合ゾル、金コロイドともメンブランフィルター上に染み状にデボジットされた。複合ゾルは点着してもゾルで呈していた色調を失わなかったが、板状微粒子を含まない金コロイドを点着すると、しばらく後の色調はくすんだ紫色に変化した。

【0115】この点着したゾルを常温で乾燥させた。複合ゾルを乾燥させるとメンブランフィルター状にゲルが成膜されていた。しかもゾルと同様の色調を維持していた。これに対し、金コロイドを点着したメンブランフィルターではくすんだ紫色の薄い染みが残るだけであった。

【0116】またポアサイズの大きな酢酸セルロース製メンブランフィルター(ポアサイズ0.47 μ m)にN0609複合ゾルの100 μ lを滴下し、60℃で乾燥させた。島津製作所製フライングスポットスキャナーCS9000を用いて、メンブランフィルター上に形成されたゲルの反射吸光スペクトルを測定した。そのスペクトルを図12に示す。ゾルを点着していないメンブランフィルターで同様に測定したチャートを図13に示す。反射スペクトルは約545nmに極大を持っており、複合ゾルおよびポリスチレンプレート上に形成されたゲルの透過スペクトルと類似していた。

【0117】以上の事実は、板状微粒子を含むゾルから作製されたゲルでは、金微粒子を良好な分散状態のまま固定化していることを実証するものである。

【0118】

【実施例15】加圧による限外ろ過膜上へのゾルの点着とゲルの作製

実施例5、参考例1で調製した金微粒子-板状微粒子複合ゾル(F0717-2、F0717-4、N0609)、金コロイド(F0715-2)のそれぞれ500 μ lを、ポリサルホン製の限外ろ過膜(分画分子量10000)を備えたウルトラフィルターユニットUSY-1(ADVANTEC TOYO製)を用いて加圧ろ過した。ろ過終了後、限外ろ過膜を取り出し室温で乾燥させた。

【0119】複合ゾルや金コロイドは限外ろ過膜上にトラップされていた。ろ過がコロイドの分散を破壊することが知られている。F0717-2、F0717-4、N0609の複合ゾルは乾燥ゲル化してもゾルの色調を保っていた。これに対し、F0715-2の金コロイドはろ過と同時に色調を失い、

金属光沢をもったまだらの染みとしてろ過膜上に保持された。

【0120】以上の事実、板状微粒子を含むゾルは、加圧ろ過という環境下にあっても、金微粒子を良好な状態のまま分散させていることを実証するものである。

【0121】

【実施例16】限外ろ過膜上のゲルの反射吸光スペクトル

実施例15で作製した限外ろ過膜上の試料の反射吸光スペクトルを島津製作所製フライングスポットスキャナーCS9000で測定した。F0715-2、F0717-2、F0717-4、N0609のスペクトルを図14～17に示す。またラボナイトXL G 5g/lのゾルを同様にろ過し乾燥した透明ゲルのスペクトルも測定し図18に示す。

【0122】F0717-2、F0717-4、N0609のスペクトルには、複合ゾルのそれに対応する吸収がはっきりと現れていた。それに対し、板状微粒子を含まない金コロイドであるF0715-2では、ブランク(図13)とほとんど同じスペクトルになった。金微粒子を含まない板状微粒子だけのゲルにも吸収が見られなかった。

【0123】以上の事実、板状微粒子を含むゾルから作製されたゲルでは、金微粒子を良好な分散状態のまま固定化していることを実証するものである。

【0124】

【実施例17】減圧ろ過によるメンブランフィルター上へのゾルの点着とゲルの作製

酢酸セルロース製のメンブランフィルターC020A47A(ポアサイズ0.2 μ m、ADVANTEC TOYO製)をサンクションベッセルVT-500、フィルターホルダー47MM、KGS-47TF(いずれもADVANTEC TOYO製)からなるろ過キットに備え付け、アスピレータで吸引しながら、実施例5、参考例1で調製した金微粒子-板状微粒子複合ゾルF0717-2、F0717-3、F0717-4、金コロイドF0715-2、およびラボナイトXLGの5 g/l分散液のそれぞれ1 mlをピペットで滴下し、吸引ろ過した。

【0125】複合ゾル、金コロイドともメンブランフィルター上に染み状にデポジットされ、ゾルで呈していた色調を失わなかった。しかし、乾燥が進むと、板状微粒子を含む複合ゾルは色調を維持したままゲル化した。板状微粒子を含まない金コロイドF0715-2は徐々に鮮やかな赤色からくすみを帯びた紫色に変化した。

【0126】これらの点着したゾルを常温で乾燥させた。複合ゾルを乾燥させるとメンブランフィルター上にゲルが成膜された。しかもゾルと同様の色調を維持していた。これに対し、金コロイドを点着したメンブランフィルターでは茶褐色の薄い染みが残るだけであった。

【0127】以上の事実、板状微粒子を含むゾルから作製されたゲルでは、金微粒子を良好な分散状態のまま固定化していることを実証するものである。

【0128】

【実施例18】有機溶媒を含んだ多孔体との接触による相分離

実施例15で用いた限外ろ過膜にはあらかじめ乾燥防止のため低揮発性の水溶性有機溶媒が含まれてあった。有機溶媒との接触がコロイドの分散を破壊し、相分離をもたらすことはよく知られている。

【0129】しかし、板状微粒子を含む複合ゾルをろ過しても相分離は全く観察されず、ゾルは膜上に均一に保持されていた。一方、板状微粒子を含まない金コロイドF0715-2をろ過すると、金属光沢の染みはまだらであって、相分離と凝集が生じたことを示唆した。ろ過の前にあらかじめ限外ろ過膜に1 mlの純水を3回通じて有機溶媒を除去しておく、金属光沢の染みは膜の全面に一樣に広がるようになった。

【0130】以上の事実、板状微粒子を含む複合ゾルがコロイドの分散性を乱す外溢のひとつである有機溶媒との接触にも安定であり、よって、例えば多層膜構造体によく見受けられる、貧溶媒を含浸させた層との接触にも耐えることを示し、本発明による構造体の優れた応用性を実証するものである。

【0131】

【実施例19】乾燥ゲルの電子顕微鏡観察

N0609の金微粒子の分散を電子顕微鏡で確認した。試料は懸濁法によって処理した乾燥ゲルを、JEM-100(日本電子製)によって5万倍と10万倍の倍率で写真撮影した。

【0132】すると、得られた電子顕微鏡写真では、およそ40 nmの粒径の金微粒子が、他の粒子と凝集し合うことなく単独で存在していた。これにより、確かに本発明による複合ゾル、ゲルは金微粒子を凝集させずに分散させていることが確認された。

【0133】懸濁法などの試料調製方法の過程で金微粒子どうし連鎖状に凝集してしまうことが多い。例えばそのような電子顕微鏡写真はN. G. Khlebtsov, V. A. Bogatyrev, L. A. Dykman, A. G. Melnikov, J. Colloid Interface Sci., 180(2), 436(1996)のFig. 1, M. Mabuchi, T. Takenaka, Y. Fujiyoshi, N. Ueda, Surface Sci., 119, 150(1982)のFig. 1など随所に見受けられる。

【0134】それに対して板状微粒子を共存させた複合ゲルでは、凝集が抑制され分散状態が保たれていることが判明した。このことは本発明による複合ゾル、ゲルである分散体の優れた安定性を示すものである。

【0135】

【発明の効果】本発明によれば、安定性に優れ且つ高濃度の貴金属微粒子を含有する貴金属微粒子の分散体を得ることができる。この分散体は構造体デバイスのマトリックスとして光学素子及び化学センサーに特に有用である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1の反応液の、経時的に測定したスペク

トルを示す。

【図2】還元剤ADCAの反応液中の濃度を変えたときの反応進行時のスペクトルの経時変化を、それぞれの最大吸収波長における吸光度の経時変化として示す（白三角： 5.0×10^{-4} 、黒菱形： 1.0×10^{-3} 、黒三角： 1.5×10^{-3} 、白四角： 2.0×10^{-3} 、黒四角： 2.5×10^{-3} mol/l）。

【図3】反応液の、最大吸収波長534 nmにおける吸光度の経時変化のグラフ（白四角、黒菱形、白三角）を、三つの反応液について重ね書きして示す。

【図4】実施例5、参考例1で調製した金微粒子-板状微粒子複合ゾル（F0717-2、F0717-3、F0717-4、N0609）、金コロイド（F0715-2）のスペクトルを重ね書きして示す〔F0715-2（対照）、F0717-2（pH 7.5）、F0717-3（pH 8.9）、F0717-4（pH 9.9）、N0609（pH 10.5）〕。なお、Abs. は吸光度、 λ は波長を示す。

【図5】実施例10と参考例2で作製したゲルの透過吸収スペクトルを重ね書きして示す〔F0715-2（対照）、F0717-2（pH 7.5）、F0717-3（pH 8.9）、F0717-4（pH 9.9）、N0609（pH 10.5）〕。

【図6】F0715-1の金コロイドとそれから得られたゲルの透過吸収スペクトルを示す。

【図7】F0715-2の金コロイドとそれから得られたゲルの透過吸収スペクトルを示す。

【図8】F0717-2の複合ゾルとそれから得られたゲルの透過吸収スペクトルを示す。

【図9】F0717-3の複合ゾルとそれから得られたゲルの透過吸収スペクトルを示す。

【図10】F0717-4の複合ゾルとそれから得られたゲルの透過吸収スペクトルを示す。

【図11】N0609の複合ゾルとそれから得られたゲルの透過吸収スペクトルを示す。

【図12】メンブランフィルター上に形成されたゲルの反射吸光スペクトルを示す。

【図13】ゾルを点着していないメンブランフィルターの反射吸光スペクトルを示す。

【図14】実施例15で作製した限外ろ過膜上の試料（F0715-2）の反射吸光スペクトルを示す。

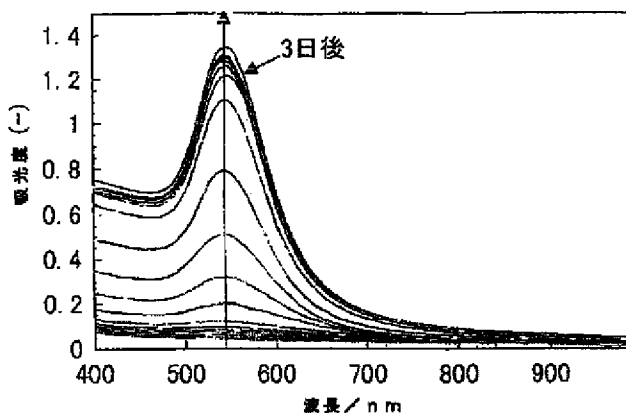
【図15】実施例15で作製した限外ろ過膜上の試料（F0717-2）の反射吸光スペクトルを示す。

【図16】実施例15で作製した限外ろ過膜上の試料（F0717-4）の反射吸光スペクトルを示す。

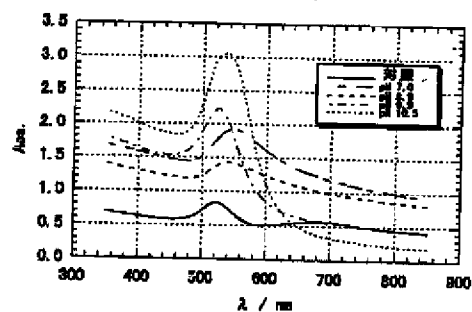
【図17】実施例15で作製した限外ろ過膜上の試料（N0609）の反射吸光スペクトルを示す。

【図18】ラボナイトXLGを実施例15と同様にろ過し乾燥した透明ゲルの反射吸光スペクトルを示す。

【図1】

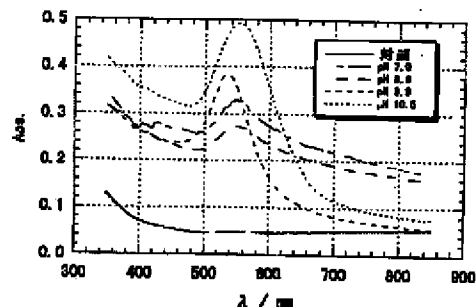
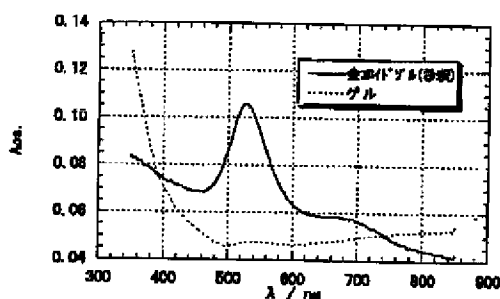


【図4】

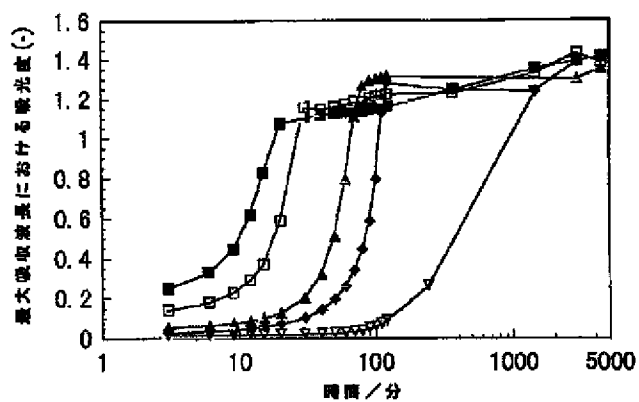


【図5】

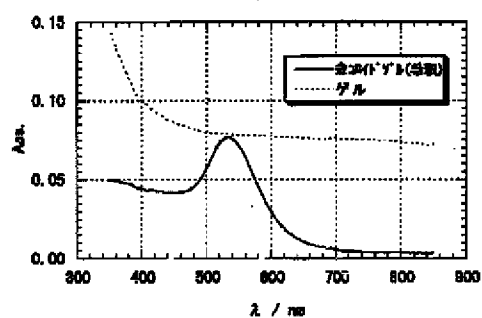
【図7】



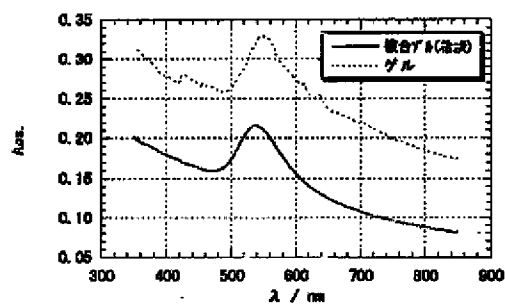
【図2】



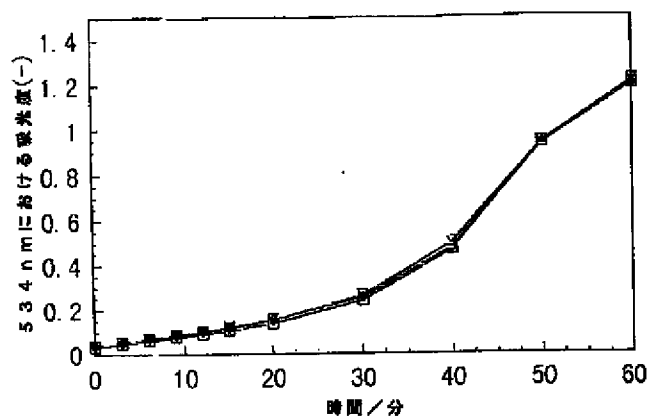
【図6】



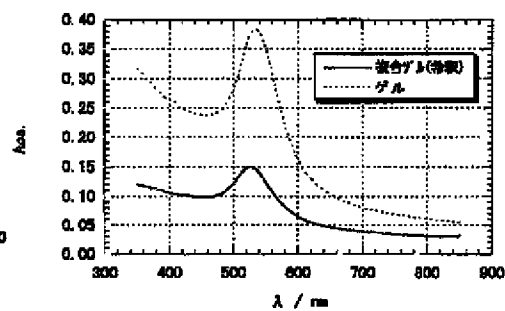
【図8】



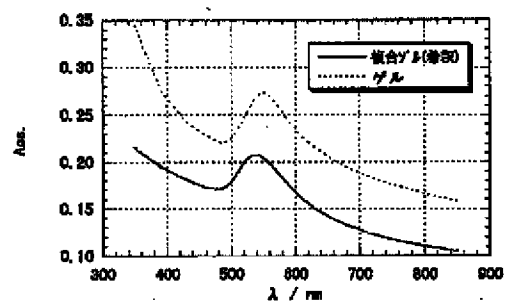
【図3】



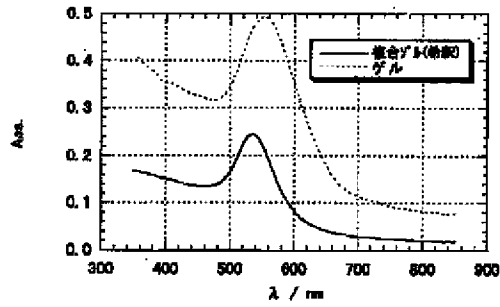
【図10】



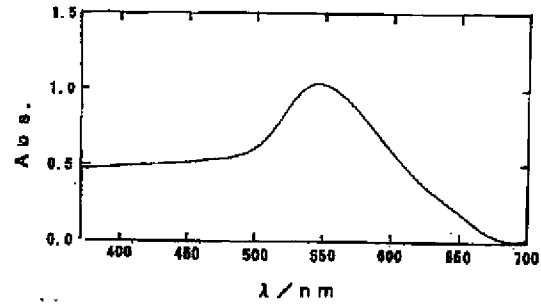
【図9】



【図11】

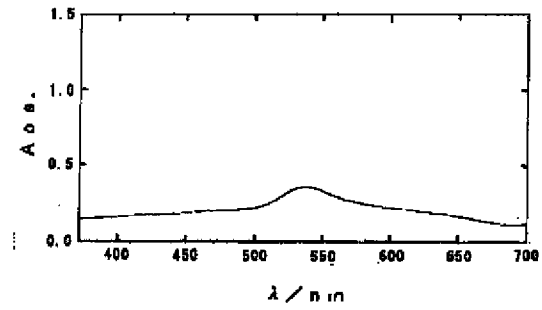
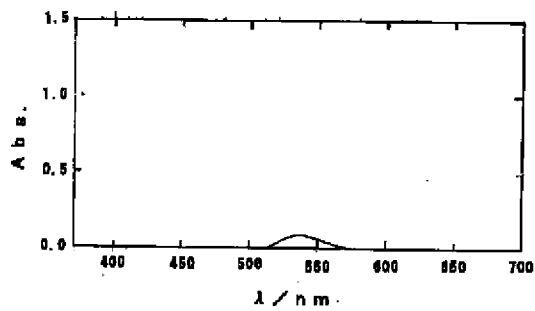


【図12】



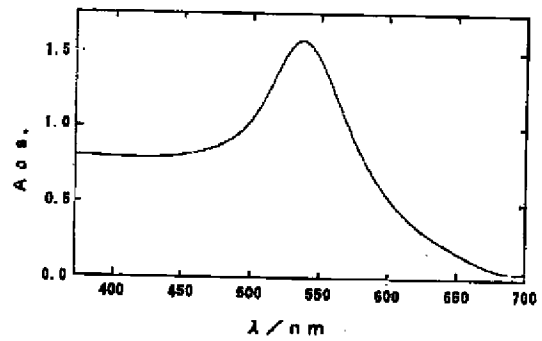
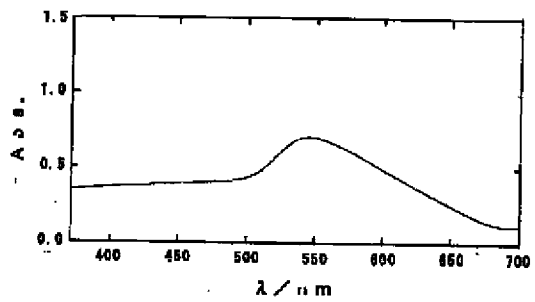
【図14】

【図13】



【図16】

【図15】



【図17】

【図18】

